

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	1	297-311	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

УДК 549.623.77:553.676(497.11)

Оригинални научни рад

АНТИГОРИТ ИЗ СТРАГАРА (СРБИЈА, ЈУГОСЛАВИЈА)

од

Миховила Логара*

Антигорит из лежишта азбеста Страгари је светло-зелени приткасти минерал, који се јавља у пукотинама серпентинита. Испитивани масивни примерак има релативно хомоген текстурни склоп, изражене преферентне оријентације кристалита, што је утврђено оптичком и рендгенском методом. Структурне карактеристике одређене су индицирањем дифрактограма према поступку Uehara & Shirozu (1985) а резултати су: $a=5.415(3) \text{ \AA}$, $b=9.238(3) \text{ \AA}$, $c=7.288(3) \text{ \AA}$, $\beta=91.2^\circ(1)$, $v=364.5 \text{ \AA}^3$ и $M=7.91(8)$. ИС спектар је типичан за антигорит са додатном апсорпционом траком на 3400 cm^{-1} , која открива катјонску супституцију у тетраедарском листу. Хемијски састав, претстављен је формулом: $(\text{Mg}_{5.84}\text{Fe}_{0.14}\text{Fe}_{0.11}^{2+})_{6.09}(\text{Si}_{4.06}\text{Al}_{0.13})_{4.21}\text{O}_{10.63}(\text{OH})_{7.75}$. За концепт генезе хризотил-азбеста у Страгарима, присуство антигорита има посебан значај.

Кључне речи: антигорит, Страгари, Србија, Југославија, структура, хемизам.

УВОД

Антигорит се од осталих серпентинских минерала издваја изузетном структуром са наизменичном ротацијом слоја у правцу X-осе (Aruja, 1945; Kunze, 1956; 1958), чиме се поништавају структурни напони изазвани димензионалном песагласишћу октаедарског и тетраедарског листа. Структура облика наизменичног таласа има суперпериоду (A), чије вредности су вероватне у интервалу 27 до $110 \text{ \AA}$ (Zussman et al. 1957; Kunze 1961; Uehara & Shirozu, 1985). Антигорит на коме су одређене екстремно ниске вредности A од 16.8 и $19.1 \text{ \AA}$ (Chapman & Zussman, 1959) показало се да је карлостуранит (Mellini & Zussman, 1986). Начин везивања два алтернативна слоја предложио је Kunze (1961), подразумевајући да суперћелија садржи осам субћелија, т.ј., непаран број тетраедара (17) а паран број октаедара (16). Овакав модел, при непарном броју октаедара, изискује у тачкама инверзије, за јон Mg координацију десет. Uehara & Shirozu (1985), понудили су реше-

* Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду, Ђушица 7, Београд.

ње и за овакве случајеве, предвидевши помак сваког другог полуталаса за $b/2$ дуж Y -осе. Структура инверзионе тачке оваког модела у суштини је иста као претходна али не захтева необичне координационе групе. Измерене вредности параметра суперћелије A од 35.4 до 47.2 Å на низу узорака довеле су до класификације структуре антигорита у три групе: $M=n$, $M=(2n+1)/2$ и $M \neq n/2$, где је M број субћелија у суперћелији а n цео број.

У зонама инверзије слоја долази до систематског испуштања јона Mg^{2+} и $(OH)^-$ (Kunze, 1961) што упоси малу али уочљиву разлику у хемијском саставу антигорита и других серпентинских минерала (Whittaker & Wicks, 1970; Dungan, 1979). Из тог разлога, антигорит се, у строгом смислу, не може сматрати серпентинским полиморфом већ посебном минералном врстом у систематици серпентинских минерала.

Број публикованих радова, у којима је у већој или мањој мери обрађен и антигорит, узимајући у обзир читаво подручје бивше СФРЈ, веома је ограничен. Тако су познати антигорити из Миљевице код Кладња (Sijarić & Šćavničar, 1970; Sijarić i dr. 1983) и околине Купреса (Šćavničar & Trubelja, 1969). Са територије Републике Србије објављени су подаци за антигорит из околине Црие Траве (Maksimović, 1961). Мада антигорит у лежишту азбеста Страгари није реткост, те је вероватно и раније запажен, о њему у литератури нема података. Овај рад, стога, замишљен је као прилог познавању минералогije овог лежишта а и као допринос нашој литератури о серпентинским минералима, којима Србија, као ретко која земља, обилује.

ПОЈАВА И ОПИС

У Шумадији (Србија), десетак километара јужно од од Тополе, налази се место Страгарц, са истоименим рудником азбеста у околини. Орудњење је специфични "кожасти" азбест (Pavlović 1949; 1952; Grimšičar & Očorek, 1959), настао пресовањем услед вишефазних тектонских покрета (Vakanjac, 1968). Овај тип азбестне минерализације велика је реткост у свету и упоредљив је само са лежиштем азбеста Coalinga у САД (Mumpton & Thompson, 1975).

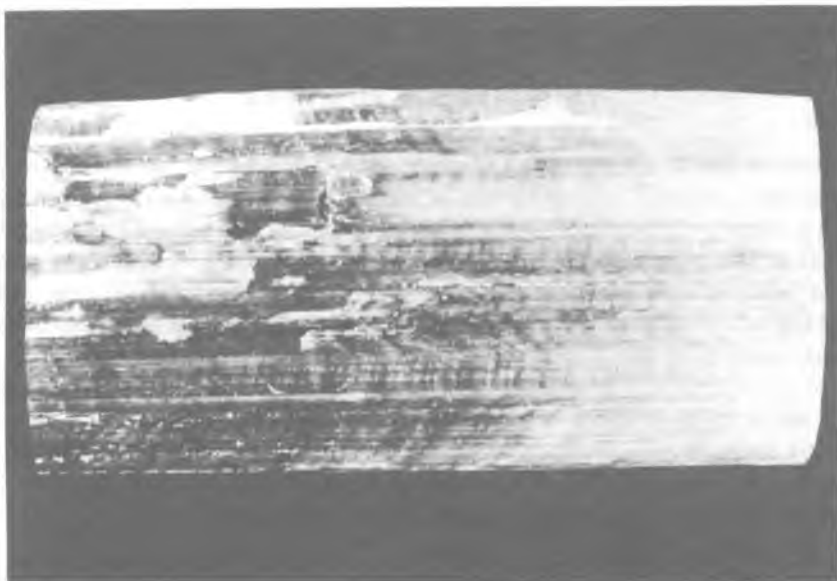
У пукотинама, непосредно уз кожасти азбест али и у околини рудника, може се наћи светлозелени серпентински минерал. Издуженог је облика, штапнаст или приткаст, компактан, масног до стакластог сјаја. Масивни примерци дужине су 5 – 15 cm а попречног пресека од 0.5 до 3 cm (сл. 1).

На површини јасно се уочава стријација правцем издужења. Дуж ових линија минерал се, под ударцем, раздваја на притке. На сл. 1 добро се могу видети линије стријације испресецање таласастим зонама различите транспаренције. Оваква текстура карактеристична је за жичне серпентине који настају у каснијој фази серпентинизације (Logar & Pavlović, 1979).

МИКРОСКОПСКА ЗАПАЖАЊА

Серпентински минерали а и серпентинити су кристокристални агре-

гати. Величина кристалне индивидуе је реда микрометра. Стога њен облик није могуће уочити поларизационим микроскопом најбоље резолуције па ни извршити идентификацију врсте серпентинског минерала. Оно што се под микроскопом уочава јесте слика мање или више селективног потамњења, заједнички резултат скупа кристалних индивидуа и њиховог екстинкционог положаја према вибрационим смеровима микроскопа. На основу тога, оптичком анализом таласастог помрачења, може се доћи до информација о текстурном склопу узорка. (Pavlović i dr., 1977).



Сл. 1. Антигорит из Страгара. Димензије 8.5x3.5 cm.

Fig. 1. Antigorite from Stragari. Dimension 8.5x3.5 cm.

Имајући то на уму, микроскопски препарати су направљени од три различито оријентисана пресека једног узорка минерала (сл. 1), у односу на следеће морфолошке елементе:

- 1) паралелно издужењу и паралелно равни стријације;
- 2) паралелно издужењу и ортогонално равни стријације;
- 3) ортогонално правцу издужења.

Пресек 1). У овом препарату уочљива је оптичка уједначеност. Минерал је безбојан, без уочљивог полихроизма. На целој површини препарата оптички карактер остаје неизмењен. Помрачење је хомогено, паралелно правцима целљивости (стријацији). Минерал се понаша као јединствен кристал. Има сиве поларизационе боје. Оптички карактер издужења је позитиван. На овом пресеку, добија се коносонски релативно оштра индикатриса па су могућа теодолитна мерења. Минерал је оптички негативан а угао оптичких оса је $-2V=57^{\circ}18' \pm 18'$, што је одређено из шест мерења.

Пресек 2). У препарату овог пресека запажа се слаб полихроизам. У

правцу издужења (Ng) минерал је зелен а Np:безбојан. Помрачење је нехомогено.

Пресек 3). Види се испуцалост у више праваца што оставља утисак сочивасте текстуре. Минерал се понаша изотропно.

Из ових осматрања може се извести закључак да у овом серпентинском минералу постоје издиференцирани оптички правци што је последица грађе настале преферентно оријентисаним растом кристала. Варијација оптичке хомогености у зависности од пресека говори да степен уређености нема једнак ниво у свим правцима. Оптичке особине одређене на пресеку 1 сагласне су антигориту (Deer, Howie & Zussman, 1962).

РЕНДГЕНСКА АНАЛИЗА

Грађа масивних примерака серпентинских минерала, може се сврстати под онај тип уређења кристалистих агрегата, које је Bragg (1949) обухватио појмом кристалне текстуре. Оријентација сићушних кристала (кристалита) у оваквом агрегату, може бити од сасвим хаотичне па до релативно високог степена уређености. Подаци о томе су од посебног значаја, јер садрже параметре услова под којима је минерал стваран. Известан ред у склопу овог примерка већ је уочен код оптичког испитивања. Из тог разлога, поред дифрактограма праха, снимљени су и дифрактограми плочица, исечених из узорка на исти начин као и микроскопски препарати. Познато је да конструкција дифрактометра омогућује регистровање дифракције само са оних структурних равни које леже паралелно прозору дифрактометра, па се из интензитета рефлексија може извести закључак о текстури узорка (Logar, 1992).

Сва снимања обављена су на дифрактометру Philips са Ni-филтрираним CuK α зрачењем. Прикупљене d-вредности показале су да је индицирање могуће само на бази структуре антигорита (Whittaker & Zussman, 1956). Према методу Uehara & Shirozu (1985), индексовање суперструктурних рефлексија спроведено је увођењем параметарског односа, M, датим следећом једначином:

$$M = \frac{A}{a} = \frac{ua^*}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - (k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \sin^2 b^*) - (lc^* \cos b^* + ha^*)}} \quad 1$$

где су A и a параметри суперхелије и субхелије, u ред суперструктурне рефлексије чији индекс је изражен као $h \pm u/M$. Резултати су приказани на табели 1.

Приближне вредности параметара a, b, c и β , процењене су на основу h0l, 0k0 и 00l рефлексија. M је, затим, израчунао из једначине 1, користећи $1 + 1/M, 3, \bar{1}$ рефлексију. Најзад, ове вредности су утацњене за све рефлексије приказане на табели 1, методом најмањег квадрата. Добијени резултати су

следећи: $a=5.415(3)$ Å, $b=9.238(3)$ Å, $c=7.288(3)$ Å, $\beta=91.2^\circ(1)$, $M=7.91(8)$ и $A=42.8(4)$ Å. Запремина елементарне субћелије је $v=364.5$ Å³. Вредност M веома је блиска осмици тако да антигорит из Страгара спада у групу где је $M=p$. Одступање од целобројне вредности може бити последица структуре нехомогености материјала.

Табела 1. Резултати рендгенске дифракције антигорита из Страгара. Ознаке: I_p - Интензитет рендгенске дифракције са праха; I_1, I_2, I_3 - Интензитет рендгенске дифракције са пресека 1, 2 и 3 према објашњењу у тексту; * према Uehara & Shirozu (1985), видети у тексту.

Table 1. X-ray diffraction data of antigorit from Stragari. Labels: I_p - X-ray powder diffraction intensities; I_1, I_2, I_3 - X-ray diffraction intensities from cross-section 1, 2 and 3, according to the explanation found in the text; * after Uehara & Shirozu (1985), see text.

I_p	I_1	I_2	I_3	d_{obs}	d_{calc}	h^*	k	l
100	100	27	2	7.288	7.288	0	0	1
2	—	—	36	4.621	4.621	0	2	0
100	51	18	1	3.641	3.644	0	0	2
—	—	—	1	3.071	3.072	0+1/M	3	0
—	—	—	1	2.970	2.964	0+4/M	3	0
—	—	10	—	2.701	2.706	2-1/M	0	$\overline{1}$
—	—	29	—	2.556	2.556	2	0	$\overline{1}$
35	1	100	1	2.518	2.519	2	0	1
—	—	1	—	2.452	2.452	1+1/M	3	$\overline{1}$
40	5	—	—	2.428	2.429	0	0	3
—	—	1	—	2.403	2.405	0+3/M	0	$\overline{3}$
—	—	—	3	2.309	2.309	0	4	0
2	—	2	—	2.212	2.212	1-1/M	1	$\overline{3}$
10	—	6	—	2.147	2.150	2	0	2
20	3	1	—	1.822	1.822	0	0	4
6	—	—	100	1.540	1.540	0	6	0
—	—	—	21	1.507	1.506	0	6	1
10	1	—	—	1.458	1.457	0	0	5
—	—	—	1	1.418	1.418	0	6	2
—	—	8	—	1.336	1.336	4	0	$\overline{1}$
2	—	11	—	1.314	1.314	4-1/M	0	$\overline{2}$
—	—	9	—	1.301	1.299	3	3	3
—	—	4	—	1.290	1.291	4-4/M	0	3
2	—	9	—	1.281	1.282	1-2/M	6	$\overline{3}$

На дифрактограмима пресека издвајају се, високим интензитетом, три различита типа рефлексија. На пресеку 1 $00l$, па пресеку 2 $h0l$ и знатно слабије $00l$, и на пресеку 3 $0k0$ п знатно слабије $0kl$ (табела 1). У односу на дифрактограм праха, оваква расподела интензитета последица је преферентне оријентације микрокрстала у склопу узорка. Текстура овог узорка антигорита поседује, дакле, дистинктивне кристалографске правце ортогонално равнима пресека. Њима је сагласна, раније одређена, оптичка индикатриса.

Кристалографске карактеристике текстуре у односу на морфолошке елементе приказане су на табели 2.

Табела 2. Ознаке: П – пресек; ВС – вибрациони смер; ДКП – доминантни кристалографски правац (оса)

Table 2. Labels: P – cross-section; VS – vibration direction; DKP – dominant crystallographic direction (axes)

P	ME	VS	<i>hkl</i> I(max)	DKP
1	I раздвајање (I parting)	Np	<i>00l</i>	z
2	II раздвајање (II parting)	Nm	<i>h0l</i>	x
3	издужење и стријација (elongation and striations)	Ng	<i>ok0</i>	y

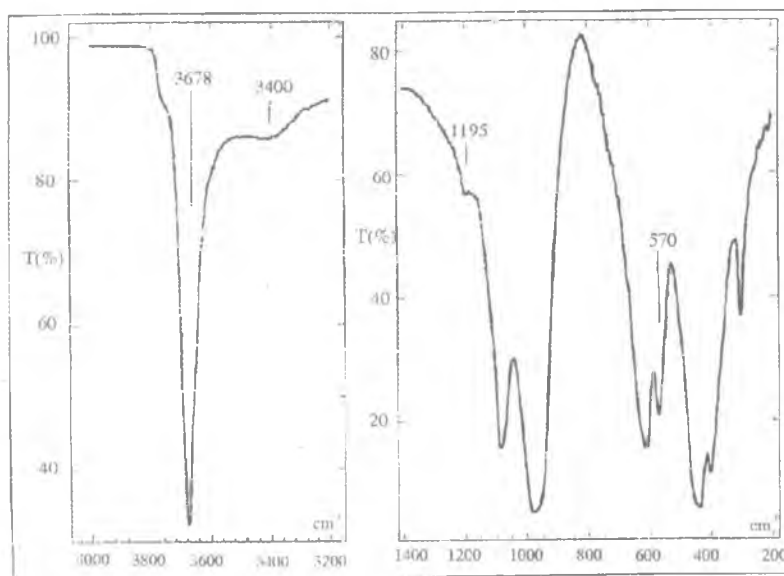
ИНФРАЦРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЈА

Инфрацрвени спектар антигорита у области $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, испољава три битне карактеристике које га издвајају од спектра других серпентинских минерала. То је појава само једне траке на 3690 cm^{-1} у области валентних (ОН) вибрација (Brindlay & Zussman, 1959), која потиче од спољашњих (ОН) група. Затим, један оштар на 570 cm^{-1} и слаб, али врло карактеристичан апсорпциони максимум на 1200 cm^{-1} , који потичу од Mg – O "in plane" (Yariv & Heller-Kallai, 1975) и Si–O–Si (Yariv, 1986) вибрација, респективно.

Већи значај од детерминативног, ИС спектри имају за проучавање изоморфних замена у структури серпентина. У том погледу спектрална област валентних вибрација (ОН) група је од нарочите важности. Овде највећи интензитет има трака која је последица вибрација спољашњих (ОН) група. Помак њеног врха према нижим фреквенцијама са растом јонске замене у тетраедарском листу утврдили су Serna et al. (1979). Uehara & Shirozu (1985) налазе сличан тренд у зависности од супституције магнезијума дво валентним гвожђем, на 22 антигорита из Јапана. С обзиром на одсуство траке на 3400 cm^{-1} , степен супституције у тетраедарском слоју њихових узорака, сведен је на минимум. Напме, Heller-Kallai et al. (1975) постулирали су корелацију између интензитета траке на 3400 cm^{-1} и степена замене у тетраедарском слоју. Serna et al. (1979) експериментално потврђују раст интензитета ове траке са концентрацијом алуминијума у тетраедарском положају.

ИС спектар антигорита из Страгара снимљен је уобичајеном техником пресовања пастила са KBr. Узорак је претходно загреван на 350°C а пред пресовање сушен заједно са KBr на 70°C у вакууму. Спектар је добијен на Perkin-Elmer 597 спектрофотометру прикљученом преко AD-конвертора на РС-286 рачунар са брзином узорковања од 1 kHz . Карактеристичне области спектра приказане су на сл. 2. У интервалу од $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ уочавају се траке на $3700 - 3750$, 3678 и 3400 cm^{-1} . На 570 и 1200 cm^{-1} , виде се раније поменути дијагностичке траке. На $3700 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ јавља се апсорбовање од вибрација

унутрашњих (ОН) група. Апсорпциони максимум траке валентних осцилација спољашњих (ОН) група прецизно је одређен на 3678 cm^{-1} . Он има релативно ниску вредност према количини Fe^{2+} у октаедарском листу. Замена силицијума алуминијумом у тетраедарском листу, међутим, има исти ефекат. У спектру антигорита из Страгара, јасно видљива трака на 3400 cm^{-1} (сл. 2), индицира присуство алуминијума у тетраедарским положајима.



Сл. 2. Инфрацрвени спектар антигорита из Страгара.

Fig. 2. Infrared spectrum of Antigorite from Stragari.

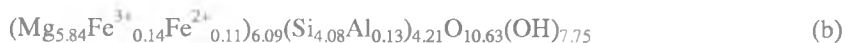
ХЕМИЈСКИ САСТАВ

Хемијски састав антигорита одређен је силикатном анализом. Гвожђе у оба валентна стања одређено је волуметријски (KMnO_4), титан колориметријски а патријум и калијум пламенофотометријски. Садржај конституционе воде одређен је на DTA-TGA апаратури MOM – Derivatograph C. Резултати су приказани на табели 3. Мала али јасна разлика у хемијском саставу између антигорита и других серпентинских минерала проузрокује и неслагање са хемијском формулом $\text{Mg}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Kunze (1961), предложио је формулу антигорита базирану на тетраедарској јединици. Uehara & Shirozu (1985), унесе у њу побољшања, засновапа, према свом структурном моделу, на октаедарској јединици:



M је дато једначином (1). Број катјона из хемијске анализе израчунат је на бази $(14 + 4/M)$ кисеоника и приказан формулом (b). Она је у врло доброј

сагласности са бројем катјона у октаедарском и тетраедарском листу израчу-
иатом коришћењем само вредности $M=7.91$ (формула (c)).



Извесно одступање постоји у садржају воде. Аналитички податак, на-
име, исказује мањак од 0.50 %. Познајући запремину елементарне субћелије,
према саставу из формуле (b) израчуната је густина антигорита која износи
 $2.62(1) \text{ g/cm}^3$ што је веома блиско измереној вредности од 2.605 g/cm^3 .

	%
SiO ₂	42.68
TiO ₂	—
Al ₂ O ₃	1.19
Fe ₂ O ₃	1.96
FeO	1.35
MgO	41.03
CaO	0.14
Na ₂ O	0.13
K ₂ O	0.09
H ₂ O ⁺	11.65
H ₂ O ⁻	0.10
S	100.32

Табела 3. Хемијска анализа антигорита из Страгара
(Аналитичар М. Логар).

Table 3. Chemical analysis of Antigorite from Stragari
(Analyst M. Logar).

ЗАКЉУЧАК

Проблем око интерпретације настаика испитиваиог антигорита, јавља
се стога јер су тражени термодинамички услови изнад потребних за настапак
хризотила, доминантног минерала у лежишту Страгари. Извесно је, међу-
тим, да се формирање текстуриог склопа антигорита из Страгара, одиграло
под дејством усмереног притиска са смицањем који је, пресовањем, довео и
азбест у замршено—влакнасти, "кожасти", агрегат. То је, у сваком случају,
последња фаза у настанку ових миинерала. Оно што је претходило може се
подвести под два случаја: 1) Постојали су хризотил—азбест и антигорит и 2)
Постојао је само хризотил—азбест. Трећи случај, којим се подразумева само
антигорит као полазни материјал, искључен је, јер фаза интезивног дејства
смицајних напона контрапродуктивна је стварању хризотила. Случајеви 1 и 2,
поједнако су вероватни и траже даље истраживање. На пример, трансфор-
мацију хризотила у антигорит прогресивним метаморфизмом, што предвиђа
случај 2, прати настапак бруцита. Налазак хидромагнезита (Pavlović, 1952;
Nikolić i dr., 1980) у Страгарима, сугерише идеју о трансформацији бруци-
та накнадном хидротермалном активношћу ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3$), па његово прису-
ство у лежишту азбеста Страгари треба детаљно испитати.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	59	1	297-311	Београд, децембар 1995 Belgrade, Decembre 1995
--	----	---	---------	---

UDC 549.623.77:553.676(497.11)

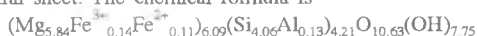
Original scientific paper

ANTIGORITE FROM STRAGARI (SERBIA, YUGOSLAVIA)

by

Mihovil Logar*

Antigorite from Stragari asbestos deposit is light green, lath-shaped mineral, found in serpentinite fractures. The examined massive specimen has relatively homogenous textural fabric of a marked preferential micro-crystals orientation, as observed by optical and X-ray examinations. Structural features have been determined from X-ray data, by the indexing method after Uehara & Shirozu (1985), and are the following: $a=5.415(3) \text{ \AA}$, $b=9.238(3) \text{ \AA}$, $c=7.288(3) \text{ \AA}$, $\beta=91.2^\circ(1)$, $v=364.5 \text{ \AA}^3$ and $M=7.91(8)$. IR spectrum is typical of antigorite with an additional absorption band at 3400 cm^{-1} , which reveals a cationic substitution in tetrahedral sheet. The chemical formula is



The presence of antigorite is particularly important for the genetic concept of chrysotile asbestos at Stragari.

Key words: Antigorite, Stragari, Serbia, Yugoslavia, structure, chemistry.

INTRODUCTION

Antigorite is distinguished from other serpentine minerals by the exceptional structure of alternating layer rotation in X-axis direction (Aruja, 1945; Kunze, 1956; 1958), which relieve structural misfit caused by dimensional incongruence of octahedral and tetrahedral sheets. The alternating wave shape structure has a super-period (A) within the plausible value range from 27 to $110 \text{ \AA}$ (Zussman et al., 1957; Kunze 1961; Uehara & Shirozu, 1985). Antigorite of the determined extremely low A values, from 16.9 to $19.1 \text{ \AA}$ (Chapman & Zussman, 1959), proved to be carlosturanite (Mellini & Zussman, 1986). The manner of two alternative layers linkage is proposed by Kunze (1961), provided that a supercell contained eight subcells, or an odd number of tetrahedrons (17) and an even number of octahedrons (16). This model, with an odd number of octahedrons, requires in inversion

*University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, Belgrade.

points, coordination ten for Mg ion. Uehara & Shirozu (1985), offer their solution for similar cases, predicting a shift of every other half-wave by $b/2$ along Y-axis. The inversion point structure in this model is essentially identical with the preceding one, only it does not need unusual coordination groups. Values of supercell A parameter from 35.4 to 47.2 Å measured on many samples led to the antigorite structure classification into three groups: $M=n$, $M=(2n+1)/2$ and $M \neq n/2$, where M is the number of subcells in a supercell, and n is integer.

In a layer reversion zones, Mg^{2+} and $(OH)^-$ ions are consistently omitted (Kunze, 1961) resulting in a small but notable difference, in the chemical composition between antigorite and other serpentine minerals (Whittaker & Wicks, 1970; Dungan, 1979). This is the reason why antigorite *sensu stricto* cannot be taken for a serpentine polymorph, but a separate type in serpentine mineral systematic.

There are only few published papers in which more or less consideration is given to antigorite from the entire territory of ex Yugoslavia. Thus, antigorite has been known from Miljevica near Kladanj (Sijarić & Šćavničar, 1970; Sijarić et al., 1983) and Kupres area (Šćavničar & Trubelja, 1969). For the Republic of Serbia there is published information on antigorite near Crna Trava (Maksimović, 1961). Although antigorite in asbestos deposit of Stragari is not uncommon, and has probably been noted earlier, it is not reported in geologic literature. Hence, this work is conceived as a contribution to the study of mineralogy of this deposit, and the national literature on serpentine minerals in which Serbia is abounding like few other countries.

OCCURRENCE AND DESCRIPTION

Stragari and the asbestos mine of the same name are located some ten kilometers south of Topola in Šumadija, Serbia. The mineralisation is a specific asbestos "mountain leather" (Pavlović 1949; 1952; Grimšičar & Očopek, 1959), produced by pressing from multi-phase tectonic movements (Vakanjac, 1968). This type of asbestos mineralisation is extremely rare over the world and comparable only with Coalinga asbestos deposit of the U.S.A. (Mumpton & Thompson, 1975).

In fractures, beside asbestos, light green serpentine mineral can be found. The mineral is rodlike or lath-shaped, compact, lustre greasy to vitreous. Massive specimens are mostly 5–15 cm long and 0.5 to 3 cm in cross-section (Fig. 1). Striation, in the elongation direction is apparent. The mineral, under strike, separates into laths. Striation lines, intersected by undulatory zones of varied transparency are well visible in Fig. 1. This texture is typical of vein serpentine formed in a late stage of serpentinisation (Logar & Pavlović, 1979).

MICROSCOPIC OBSERVATIONS

Serpentine minerals and serpentinites also, are cryptocrystalline aggregates. Individual crystal size is of a micrometric order. That is why its shape is not discernible under the polarizing microscope of the best resolution, or the serpentine mineral type

identifiable. Exception is a fibrous chrysotile, where the common identification is possible. What is observed under the microscope is a figure of more or less selective extinction, a common results of a set of individual crystals and their orientation to the microscope's vibration directions. On this basis, optical analysis of undulatory extinction can be used to acquire information on the textural fabric (Pavlović et al., 1977).

Bearing this in mind, thin section were made of three slices which were cut from the specimen (Fig. 1) according to the following morphological elements:

- 1) Parallel to length and parallel to striation plane;
- 2) Parallel to length and perpendicular to striation plane;
- 3) Perpendicular to length;

Slice 1). Optical uniformity is visible in this thin section. The mineral is colorless, without notable pleochroism. Optical properties are unvaried all over the section surface. Extinction is homogenous, parallel to striation direction. The mineral behaves as a single crystal. It has gray polarization color and exhibit parallel extinction with positive elongation. The optic-axis figure is relatively sharp: $-2V=57^{\circ}18'\pm 18'$, determined from six measurements.

Slice 2). In this thin section a weak pleochroism is perceptible. In the elongation direction (Ng), mineral is green, but perpendicular to it (Np) is colorless. Extinction is not homogenous.

Slice 3). Fractures, visible in more then one direction, giving the impression of lenticular texture. Extinction is permanent, the mineral seems isotropic.

The above observation lead to the conclusion that optical directions in this serpentine mineral are differentiated as a result of the fabric formed by the preferentially oriented crystals growth. The variation in optical homogeneity, dependent on the cross-section, implies that the order is not equal in all directions. Optical properties determined on slice 1) are consistent with antigorite (Deer, Howie & Zussman, 1962).

X-RAY ANALYSIS

The constitution of massive serpentine mineral specimens can be included in the type of cryptocrystalline aggregate arrangements which Bragg (1949) classified as the crystal texture. The orientation of crystallites in such an aggregate may be quite chaotic to relatively highly ordered. This information is particularly important, because it includes parameters of the conditions under which the mineral was formed. Certain order in this specimen's fabric has been noted by optical examination. For this reason, X-ray diffractograms were recorded, besides the powder, from the slices cut in the same way as microscopic thin sections. The construction of a diffractometer is known to provide for diffraction recording only of those structural planes which lie parallel with the diffractometer window. Therefore, the reflection's intensity are indicative for an micro-crystals preferential orientations existence.

For all recordings a Philips diffractometer was used with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation. The obtained d-values showed that indexing was possible only on the basis

of antigorite structure (Whittaker & Zussman, 1956). The indexing of superstructural reflections was performed using a parametric ratio, M , expressed by the following equation (Uehara & Shirozu (1985):

$$M = \frac{A}{a} = \frac{ua^*}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - (k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \sin^2 b^*) - (lc^* \cos b^* + ha^*)}} \quad 1$$

Where A and a are parameters of supercell and subcell, respectively, u is the order of superstructural reflection whose index is expressed as $h \pm u/M$. The results are given in Table 1.

Approximate values of a , b , c and β , were estimated from reflections $h0l$, $0k0$ and $00l$. Then M was calculated from equation 1 using $1+1/M, 3, \bar{1}$, reflection. Finally, these values were refined for all reflections shown in Table 1. by the least square method. The obtained results are the following: $a=5.415(3)$ Å, $b=9.238(3)$ Å, $c=7.288(3)$ Å, $\beta=91.2^\circ(1)$, $M=7.91(8)$ and $A=42.8(4)$ Å. The subcell elementary volume is $v=364.5$ Å³. The value of M is very close to eight, thus antigorite from Stragari fell into the group where $M=n$.

X-ray diffraction patterns of slices are mutually quite different having three dominant types of reflections: $00l$ in slice 1, $h0l$ and much weaker $00l$ in slice 2 and $0k0$ and much weaker $0kl$ in slice 3 (Tab. 1). This reflections distribution is a result of specimen's texture with enhanced micro-crystals preferential orientation. The antigorite fabric has distinctive crystallographic directions perpendicular to slices planes, consistent with previous determined optical indicatrix. The results are summarized in Table 2.

INFRARED SPECTROSCOPY

The spectrum of antigorite in the IR frequency region from 4000 to 400 cm⁻¹, shows three essential properties that differentiate it from spectra of other serpentine minerals. These include the appearance of only one band at 3690 cm⁻¹ in the range of stretching (OH) vibrations (Brindlay & Zussman, 1959), which originates from external (OH) groups; then a sharp at 570 cm⁻¹ and a weak but typical absorption maximum at 1200 cm⁻¹, caused by Mg - O "in plane" (Yariv & Heller-Kallai, 1975) and Si-O-Si (Yariv, 1986) vibrations, respectively.

More than determinative, IR spectra are important for the study of cation substitutions in a serpentine structure, particularly the spectral region of (OH) stretching vibrations. A shift of band at 3690 cm⁻¹ to lower frequencies with the increasing ionic substitution in the tetrahedral sheet was identified by Serna et al. (1979). Uehara & Shirozu (1985) found a similar trend dependent on magnesium substitution by Fe²⁺, in series of 22 antigorites from Japan. Because the band at 3400 cm⁻¹ is absent, the substitution rate in the tetrahedral layer of their samples is minimized. Heller-Kallai et al. (1975) postulated a correlation between the band intensity at

3400 cm^{-1} and the substitution rate in tetrahedral layer. Serna et al. (1979) experimentally confirmed this band intensity growth with the aluminum concentration in tetrahedral position.

The IR spectrum of antigorite from Stragari was recorded using the usual technique of pressing pellet with KBr. The specimen was preheated to 350°C and vacuum dried together with KBr 70°C before being pressed. The spectrum was recorded on a Perkin-Elmer 597 spectrophotometer connected to PC-286 computer over a AD interface with sampling rate of 1 kHz. Typical spectral regions are shown in Fig. 2. Discernible bands in the interval from 4000 to 3000 cm^{-1} are those at 3700 – 3750 , 3678 and 3400 cm^{-1} . Diagnostic bands are visible at 570 and 1200 cm^{-1} . The shoulder between 3700 and 3750 cm^{-1} is assigned to absorption from internal (OH) stretching oscillation. The absorption maximum of external (OH) stretching oscillation band is precisely defined at 3678 cm^{-1} . It has a relatively low value for the Fe^{2+} amount in octahedral sheet. Silicon substitution by aluminum in the tetrahedral sheet, however, has a similar effect as mentioned before. A clearly visible band at 3400 cm^{-1} (Fig. 2), indicates the presence of aluminum in tetrahedral position of antigorite from Stragari.

CHEMICAL COMPOSITION

A silicate analysis was used in determining chemical composition of antigorite. Iron in both valence states was determined volumetrically (KMnO_4), titanium colorimetrically, an sodium and potassium by flame-photometry. The constitutional water content was determined using DTA-TGA apparatus MOM-Derivatograph C. The results are given in Tab. 3. A small but obvious difference in chemical composition between antigorite and other serpentine minerals is responsible for the incongruity with chemical formula $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Kunze (1961), proposed an antigorite formula based on tetrahedral unit. Uehara & Shirozu (1985) introduced in it improvements based, according to their structural model, on octahedral unit:



where M is given by equation (1). Number of cations from the chemical analysis is calculated on the base of $(14 + 4/M)$ oxygens, and expressed by formula (b). It is good agreement with the number of cations in octahedral and tetrahedral sheets calculated using only $M=7.91$ (formula (c)).



There is certain deviation in water content. Analytical result gives a shortage of 0.50%. With the known volume of elementary subcell, according to the composition in formula (b), antigorite density was calculated to be $2.62(1)\text{ g/cm}^3$ which closely approximated the measured value of 2.605 g/cm^3 .

CONCLUSION

The problem of the analyzed antigorite origin interpretation arises because the thermodynamic condition required are higher than those necessary for the formation of chrysotile, the dominant mineral in Stragari deposit. It is certain, however, that formation of Stragari antigorite textural fabric evolved under the shearing stress which also transformed asbestos into fibrous – interlocking, leathery, aggregate. In any case, this was the final stage of these two minerals formation. What preceded, can come under two cases: (1) There were chrysotile asbestos and antigorite, or (2) there were only chrysotile asbestos. A third case, which implies only antigorite as the parent material, is excluded, because the stage of intensive shearing stress effects is counterproductive for chrysotile formation. Cases (1) and (2) are equally probable and require further study. For example, chrysotile transformation into antigorite by a prograde metamorphism, implied by case (2), is accompanied by brucite formation. Hydromagnesite found at Stragari (Pavlović, 1952; Nikolić et al., 1980) suggests the possible brucite transformation by a subsequent hydrothermal activity ($H_2O + H_2CO_3$); thus, its presence in Stragari asbestos deposit should be thoroughly studied.

Translated by the author

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Aruja E., 1945: An X-ray study of the crystal structure of antigorite – Mineral. mag., 27, 65–74.
 Bragg W. L., 1949: The crystalline state. A general survey (Vol. 1).– G. Bell and Sons, London.
 Brindley G. W. & Zussman J., 1959: Infrared absorption data for serpentine minerals.– Am. Mineral., 44, 185–190.
 Chapman J. A. & Zussman J., 1959: Further electron optical observations on crystals antigorite.– Acta Cryst., 12, 550–552.
 Deer W. A., Howie R. A. & Zussman J., 1962: Rock-Forming Minerals. Sheet Silicates (Vol. 3).– Longmans, London.
 Dungan M. A., 1979: A Microprobe study of antigorite and some serpentine pseudomorphs – Can. Mineral., 17, 771–784.
 Grimšičar A. & Očopek V., 1959: Yugoslav serpentine asbestos with special regards to Stragari asbestos – Geol. Razprava in Poročila, 5, 37–55, Ljubljana.
 Heller-Kallai L., Yariv S. & Gross S., 1975: Hydroxyl – stretching frequencies of serpentine minerals – Mineral. Mag., 40, 197–200.
 Kunze G., 1956: Die gewellte Struktur des Antigorits, I.– Zeit. Krist., 108, 82–107.
 Kunze G., 1958: Die gewellte Struktur des Antigorits, II.– Ibid., 110, 282–324.
 Logar M. & Pavlović S., 1979: The manner of iron and aluminium appearance in neoserpentine mineral from the mine Šip (Kosovo), Yugoslavia.– Buill. TLXVI de l'Acad. Serbe, Sc. Nat., 18, 1–6. Belgrade.
 Логар М. (=Logar), 1992: Полигонални серпентин из околине Качаника (Србија – Југославија).– Геол. ан. Балк. пол., 56/1, 329–344.
 Максимовић З. (=Maksimović), 1961: регионални метаморфизам и метасоматоза ултрабазичних стена у области Црне Траве (Источна Србија).– Глас САНУ CCXLV, 21 (Sc. Nat.), 7–42.
 Mellini M. & Zussman J., 1986: Carlosturanite (not 'pikrolite') from Taberg, Sweden.– Mineral.

- Mumton F. A. & Thompson C. S., 1975: Mineralogy and origin of Coalinga asbestos deposit. – *Clays and Clay Minerals*, 23, 131–143.
- Nikolić D., Logar M., Poharc-Logar V. & Janković T., 1980: Sekundarne mineralne asocijacije u ležištu azbesta Stragari – Simp. alter. stena i minerala, 195–200, Beograd.
- Павловић С. (=Pavlović), 1949: Појаве кожастог азбеста у Страгарима и могућност његовог искоришћивања. – *Гласник САН, I*, св. 3, 392, Београд.
- Павловић С. (=Pavlović), 1952: Минералoшки састав кожастог азбеста Страгари. – *Гласник САН, IV*, св. 1, 56, Београд.
- Павловић С., Крстановић И., Николић Д. и Логар М. (=Pavlović et al.), 1977: Неосерпентински минерал из рудника хромита Шип (Косово). – *Глас САНУ, СССР*, 42, 71–86, Београд.
- Serna C., White J. L. & Velde B. D., 1979: The effect of aluminium on the infrared spectra of 7 A trioctahedral minerals. – *Mineral. Mag.*, 43, 141–148.
- Sijarić G. i Šćavničar S., 1970: Istraživanje minerala iz rudnika magnezita Miljevica kod Kladnja. – *VII Kong. Geol. SFRJ, Knj. II*, 319–344, Zagreb.
- Sijarić G., Dimitrijević R. & Šibenik-Studen M., 1983: Serpentine minerals from the serpentine zone of Bosnia – *Godiš. Jugosl. cent. krist.*, 18, 53.
- Šćavničar S. & Trubelja F., 1969: Talk-serpentin-kloritska žila kod sela Kupres u srednjobosanskom škriljastom gorju – *Geol. Vjesnik*, 22, 445–467, Sarajevo.
- Uehara S. & Shirozu H., 1985: Variations in chemical composition and structural properties of antigorites. *Mineral. Journal (Japan)*, V 12, No 7, 299–318.
- Vakanjac B., 1968: Tipovi hrizotil-azbestnih ležišta i osnovne zakonitosti njihovog razmeštaja u SFRJ – *Zb. rad. Rud. Geol. Fakul.*, 11–12, 135–151, Beograd.
- Whittaker E. J. W. & Zussman J., 1956: The characterization of serpentine minerals by x-ray diffraction – *Mineral. Mag.*, 31, 107–126.
- Whittaker E. J. W. & Wicks F. J., 1970: Chemical differences among the serpentine "polymorphs". – *Am. Mineral.*, 55, 1025–1047.
- Yariv S. & Heller-Kallai L., 1975: The relationship between the IR spectra of erpentines and their structures – *Clays and Clay Minerals*, 23, 145–152.
- Yariv S., 1986: IR evidence for the occurrence of SiO groups with double bond character in antigorite, sepiolite and palygorskite – *Ibid.*, 21 (5), 925–936.
- Zussman J., Brindley G. W. & Comer J. J., 1957: Electron diffraction studis of serpentine minerals – *Am. Mineral.*, 42, 133–153.